

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 11783

(54)

Membranes échangeuses d'ions.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 08 J 5/22, C 08 L 25/18, 27/12; C 25 B 13/04.

(22)

Date de dépôt

12 avril 1977, à 14 h 45 mn.

(33)

(32)

(31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 45 du 10-11-1978.

(71)

Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72)

Invention de : Jean-Pierre Quentin et Jean Bachot.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Charles Brachotte. Rhone-Poulenc Industries. Service Brevets. Centre de
Recherches des Carrières.

2387260

La présente invention concerne de nouvelles membranes à propriétés échangeuses d'ions ainsi que leur procédé de préparation et leur utilisation dans le domaine de l'électrolyse.

Toute sorte de membranes ioniques ont été proposées depuis de nombreuses années à titre de diaphragme séparateur en électrolyse, électrodialyse et autres applications faisant intervenir des cellules électriques à électrodes.

Parmi les diverses applications envisagées, l'une d'entre elle revêt une grande importance : c'est l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium (NaCl) pour la production de chlore et de soude. L'importance de ces procédés provient de ce que les besoins de l'industrie en chlore et en soude sont grands en sorte que les unités d'électrolyse de NaCl sont nécessairement grandes; de plus, vu les quantités fabriquées, les moindres gains en rendement chimique, électrique ou énergétique sont hautement recherchés. Toutefois la réalisation et l'amélioration des membranes d'électrolyse de NaCl est un problème très difficile car la présence simultanée de chlore et de fortes concentrations de soude à chaud constituent des conditions de corrosivité auxquelles peu de membranes sont capables de résister.

Parmi les nombreux types de membranes proposées pour l'électrolyse de NaCl, l'un d'entre eux a acquis ces dernières années une place de choix auprès des spécialistes : il s'agit de membranes perfluorées à groupes sulfoniques. Certaines de ces membranes sont commercialisées sous la marque "Nafion" par la société américaine E.I Du Pont de Nemours. Plus précisément ces membranes sont constituées de copolymères comprenant de motifs de formule (I) et (II) :



- R représente un groupe divalent oxyperfluoroalcoylène de formule $-O - CR_4 R_5 - CR_6 R_7 -$, les divers R d'un même motif pouvant être différents (lorsque n est plus grand que 1) et le groupe SO_3M étant rattaché à un atome de carbone,

30 - R_1, R_2 et R_3 représentent un atome de fluor ou un groupe perfluoroalcoyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence
.../...

2387260

moins de 4 atomes de carbone,

- l'un au moins des radicaux R_4, R_5, R_6 et R_7 , et de préférence au moins 3 d'entre eux, représentant un atome de fluor, l'autre ou les autres parmi ces quatre radicaux représentant l'atome de fluor ou un groupe perfluoroalcoyle
- 5 linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence moins de 4 atomes de carbone,

- n est égal à 1, 2, 3 ou 4.

- X est un atome de fluor, de chlore, d'hydrogène ou un groupe trifluorométhyle

- 10 - X_1 a l'une des significations donnée pour X ou représente un groupe $CF_3 - (CF_2)_z -$ où z est un nombre entier, positif ou nul, inférieur à 6.

M est l'hydrogène ou un métal par exemple un métal alcalin tel que le sodium.

De telles membranes ont été décrites à divers endroits notamment dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.282.875 et dans un article de W. Grot

- 15 [Chimie Ingenieur Tech. 44 (4) p. 167 et suivantes (1972)].

Bien qu'elles aient déjà des propriétés intéressantes, il serait toutefois souhaitables d'améliorer les performances de ces membranes.

Parmi les propriétés qui caractérisent une membrane, l'une d'entre elle est la perméabilité aux ions hydroxyle (P_{OH^-}).

- 20 Cette perméabilité est mesurée de la façon suivante : dans une cellule à 2 compartiments séparés par la membrane à examiner et contenant l'un de la soude aqueuse 5N, l'autre une solution aqueuse de NaCl 5N, on suit l'augmentation dans le temps de la concentration en ions OH^- dans le compartiment NaCl ; on en déduit la perméabilité

$$25 \quad P_{OH^-} = \frac{V (C_{t+\Delta t} - C_t)}{S.2,3 \Delta C \Delta t}$$

dans laquelle

$$\Delta C = \frac{AC_t - AC_{t+\Delta t}}{\log_{10} AC_t - \log_{10} AC_{t+\Delta t}}$$

P_{OH^-} s'exprime habituellement en cm/mn.

ΔC_t différence de concentration en ions OH^- entre les 2 compartiments au temps t

- 30 Δt intervalle de temps considéré

V volume de chaque compartiment

S surface membranaire

.../...

2387260

Cette détermination peut être faite à différentes températures (25 ou 80°C). La valeur de P_{OH^-} ne varie pas substantiellement avec la valeur de Δt . Toutefois pour des raisons de commodités, Δt est généralement inférieur ou égal à 1 heure.

5 Sur un plan général on recherche à diminuer la perméabilité de la membrane aux anions, notamment aux ions chlorures et aux ions hydroxyle. Un abaissement de la perméabilité aux ions chlorures permet d'obtenir, dans l'électrolyse de NaCl, de la soude plus pure. Un abaissement de la perméabilité de la membrane aux ions hydroxyle permet d'éviter le retour de ces derniers du
10 compartiment cathodique vers le compartiment anodique. Autrement dit une baisse de P_{OH^-} se traduit normalement par un gain en rendement électrique du procédé d'électrolyse.

Un but de la présente invention est de fournir des membranes améliorées pour l'électrolyse de NaCl.

15 Un autre but de l'invention est de fournir des membranes ayant une basse perméabilité aux ions hydroxyle.

Un autre but de l'invention est d'améliorer les membranes de type Nafion.

20 Un autre but de l'invention est de fournir des membranes dont la perméabilité aux ions hydroxyle, après avoir été diminuée, ne réaugmente pas ou peu par les traitements usuels auxquels sont soumis les membranes.

Un autre but de l'invention est de fournir des membranes résistantes au chlore et à la soude et présentant une faible résistance de substitution, ce qui permet, pour une densité de courant donnée, de pouvoir avoir une
25 faible différence de potentiel entre les électrodes, ce qui contribue à l'amélioration du rendement énergétique de l'électrolyse.

Un autre but de l'invention est de fournir des membranes ayant à la fois une faible perméabilité aux ions hydroxyle et une faible résistance de substitution, l'ensemble de ces propriétés permettant de pratiquer l'élec-
30 trolyse de NaCl avec un bon rendement énergétique.

Un autre but de l'invention est de permettre d'effectuer l'électrolyse avec de hautes teneurs en soude dans le compartiment cathodique tout en conservant un bon rendement électrique.

35 D'autres buts de l'invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, de nouvelles membranes, utilisables notamment à titre de diaphragme électrolytique, caractérisées en ce qu'elles contiennent un polymère fluoré comprenant des motifs de formule (I) et (II) ayant les significations

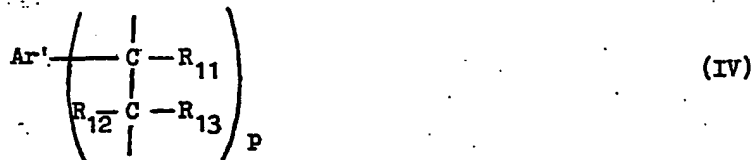
.../...

2387260

données plus haut, et un polymère non fluoré ou peu fluoré comprenant des motifs de formule :



et des motifs de formule



5 dans lesquelles

- $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ représentent l'atome d'hydrogène ou un atome de fluor ou un groupe méthyle, l'un des radicaux R_8, R_9, R_{10} d'une part et l'un des radicaux R_{11}, R_{12}, R_{13} d'autre part pouvant représenter un groupe trifluorométhyle.

- 10 - Ar représente un radical aromatique monovalent
 - Ar' représente un radical organique de valence p
 - p est égal à 2 ou 3

les valences libres des motifs (III) étant reliées aux valences libres des motifs (IV) de manière à constituer un réseau réticulé tridimensionnel; et,

15 les macromolécules du polymère fluoré à motifs de formule (I) et (II) et les macromolécules du polymère non fluoré ou peu fluoré à motifs de formule (III) et (IV) étant entrelacées et/ou interpénétrées.

20 De préférence les radicaux R_8, R_9, R_{10} représentent l'atome d'hydrogène ou l'atome de fluor.

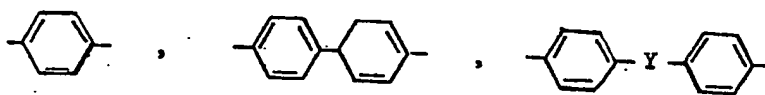
De préférence les radicaux R_{11}, R_{12}, R_{13} représentent l'atome d'hydrogène.

25 Comme radicaux monovalents de formule Ar- on peut citer plus spécialement les radicaux phényle;o-, m- et p-méthylphényle; o-, m- et p-éthylphényle;o- et p-fluorophényle.

De préférence Ar' est un radical aromatique divalent et p est égal à

2.

Comme radicaux de formule -Ar'- on peut ainsi citer plus spécialement les radicaux de formule .../...



où Y représente un radical divalent, par exemple $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$,..

Comme autre radical Ar' on peut citer le cyclohexane-1,3,4 triyle avec $p = 3$.

5 Les proportions des divers motifs sont en général comprises dans les limites suivantes :

- motifs (IV) par rapport aux motifs (III) : proportions comprises entre 5 et 200 % en nombre, de préférence entre 10 et 100 %.

10 - motifs (III) + (IV) par rapport aux motifs (I) + (II) : proportion comprise entre 1 et 30 % en poids, de préférence entre 4 et 15 %.

Par ailleurs la proportion de motifs (I) par rapport aux motifs (II) est telle que le nombre de milliéquivalents de groupes sulfoniques par rapport au poids (en grammes) de l'ensemble des motifs (I) et (II) est compris entre 0,400 et 1,500 meq/g, de préférence entre 0,500 et 1 meq/g.

15 Comme il a été dit plus haut, les membranes de l'invention contiennent des macromolécules de deux types distincts (motifs I et II d'une part, III et IV d'autre part) entrelacées et/ou interpénétrées. Ce type de structure est quelquefois désigné par le terme anglais de snake-cage.

20 Les membranes selon l'invention peuvent éventuellement être tramées, c'est-à-dire comporter un support de renforcement tel que tissu, non tissé, grille ou grillage. Comme trame on utilise de préférence des trames en téflon ou en fibres de verre ou en mélange de téflon ou verre avec d'autres fibres.

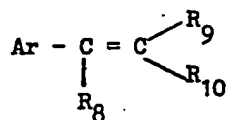
25 Au cas où les membranes selon l'invention sont tramées, l'ensemble des polymères fluorés et non fluorés ou peu fluorés, c'est-à-dire des motifs de formule (I), (II), (III) et (IV) représente en général 50 à 95 % en poids de l'ensemble de la membrane, de préférence 70 à 90 % en poids.

30 Selon un autre aspect de l'invention celle-ci a pour objet des membranes caractérisées en ce qu'elles sont constituées de polymère fluoré (et à groupes sulfonique) imprégné d'un mélange de monomères éthyléniquement mono-insaturés et bi-insaturés soumis ultérieurement (c'est-à-dire après cette imprégnation) à copolymérisation.

Les monomères éthyléniquement mono-insaturés ont pour formule :

.../...

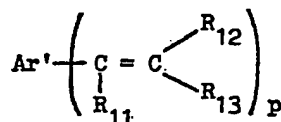
2387260



où Ar, R₈, R₉ et R₁₀ ont les significations données ci-avant.

Comme exemple de monomères de ce type utilisables dans l'invention, on peut citer le styrène, l'o-, m- et p- méthylstyrène ou éthylstyrène ; l'o- et p-fluorostyrène ; l'α-méthylstyrène.

Les monomères éthyléniquement bi-insaturés ont pour formule



où Ar', R₁₁, R₁₂ et R₁₃ et p ont les significations données ci-avant.

Comme exemple de monomères de ce type utilisables dans l'invention, on peut citer le paradivinylbenzène et le trivinyl-1,3,4 cyclohexane.

Ainsi le procédé d'obtention des membranes de l'invention consiste à imprégner une membrane perfluorée à groupes sulfoniques à l'aide d'un mélange de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturé et à mettre l'ensemble dans des conditions de polymérisation des doubles liaisons.

L'imprégnation des membranes perfluorées à groupes sulfoniques se fait elle-même avantageusement en deux stades. Dans un premier stade on gonfle la membrane perfluorée à groupes sulfoniques à l'aide d'un agent gonflant puis dans un second stade on immerge la membrane dans le mélange (éventuellement en solution) de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturé. Evidemment il est aussi possible de n'opérer qu'en un stade en immergeant la membrane perfluorée à groupes sulfoniques dans un mélange d'agent gonflant et de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturés.

Comme agent gonflant de la membrane perfluorée à groupes sulfoniques on utilise de préférence des liquides organiques ou des solutions de ceux-ci dans lesquels la membrane augmente d'au moins 20 % en poids; de préférence au moins 30 % par immersion à température ambiante et à l'équilibre. Parmi les agents gonflants préférés on peut citer les alcools et éthers, plus spécialement l'isopropanol, l'éthylcellosolve, le cyclohexanol, le n-butanol-1, l'éthyl-2 hexanol-1, le n-butylcellosolve.

Le gonflement de la membrane perfluorée à groupes sulfonique est donc opéré jusqu'à une augmentation pondérale d'au moins 20 % en poids, de

.../...

préférence supérieure à 30 % (mesure faite sur la membrane gonflée et simplement égouttée entre deux feuilles de papier absorbant).

La membrane gonflée est alors immergée dans le mélange de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturés. Ce mélange peut être en solution mais on peut aussi utiliser des monomères tels que le mélange de ces monomères soit liquide, soit qu'il s'agisse de mélange de deux liquides, soit qu'il s'agisse d'une solution d'un des monomères dans l'autre monomère.

La proportion des deux monomères l'un par rapport à l'autre est conforme à la proportion relative indiquée plus haut pour les motifs de formule (III) par rapport aux motifs de formule (IV), étant entendu que les monomères éthyléniquement mono-insaturés donnent naissance aux motifs de formule (III) alors que les monomères éthyléniquement bi-insaturés donnent naissance aux motifs de formule (IV).

L'immersion de la membrane perfluorée à groupes sulfoniques soit dans l'agent gonflant soit dans le mélange de monomères se fait de préférence à température ambiante mais on peut aussi utiliser des températures comprises entre 10 et 100°C, de préférence entre 15 et 40°C. Par ailleurs la durée de l'immersion est généralement comprise entre 15 minutes et 5 heures, de préférence entre 1/2 heure et 2 heures.

Le mélange de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturés utilisé pour l'immersion peut avantageusement contenir en outre un initiateur (ou catalyseur) de polymérisation et éventuellement un accélérateur (ou cocatalyseur). Ces composés sont destinés à fonctionner dans l'étape ultérieure de polymérisation. En effet, une fois la membrane perfluorée à groupes sulfoniques gonflée et imprégnée de monomère, on procède à la polymérisation de ces derniers de manière à former les motifs de formule (III) et (IV). La polymérisation des monomères est généralement de type radicalaire mais il est également possible d'opérer des polymérisations anioniques ou cationiques. La polymérisation peut être effectuée sous irradiation, mais on utilise le plus souvent les systèmes initiateurs avec ou sans cocatalyseur et avec ou sans chauffage.

La température de polymérisation, la nature et la quantité d'initiateurs ou cocatalyseurs mis en oeuvre sont choisies selon les modalités bien connues de polymérisation des monomères éthyléniquement insaturés. Parmi les catalyseurs ou couples catalytiques les plus courants on peut citer : l'azobis-isobutyronitrile, les peroxydes de benzoyle, de lauroyle, de tertio-butyle, de cumyle ; le perbenzoate de tertio-butyle ; le percarbonate d'isopropyle.

Les teneurs pondérales en initiateur comptées par rapport aux monomères à polymériser sont généralement comprises entre 0,01 % et 5 %, de

.../...

2387260

préférence entre 0,1 et 3 %.

Il est aussi évident qu'au cours de cette opération de polymérisation des monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturés, il peut se produire des transferts de radicaux libres, en sorte que les macromolécules constituées des motifs de formules (III) et (IV) peuvent devenir, non plus seulement entrelacées avec les macromolécules de polymères fluorés, mais elles peuvent devenir en outre chimiquement liées avec elles par liaisons covalentes. Il suffit pour cela qu'un atome quelconque de la macromolécule de polymère fluoré s'arrache et soit remplacé par une des liaisons terminales des motifs (III) ou (IV).

Après les diverses opérations décrites ci-avant les membranes selon l'invention peuvent subir divers traitements supplémentaires, notamment des traitements d'amélioration des propriétés et des opérations de conditionnement.

Parmi ces opérations, on peut indiquer le pressage, le traitement à l'eau bouillante, le traitement dans la soude aqueuse chaude.

Outre les divers avantages des membranes de l'invention déjà décrits, on peut indiquer qu'elles présentent une faible variabilité de leur propriétés au cours du temps et une bonne résistance à la corrosion bien qu'elles ne soient pas entièrement perfluorées.

L'invention porte également sur les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium caractérisées en ce qu'elles comprennent une cathode, une anode et un diaphragme électrolytique constitué d'une membrane telle que définie ci-avant.

Enfin l'invention porte encore sur un procédé d'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse caractérisé en ce qu'on utilise une cellule d'électrolyse dont le diaphragme électrolytique est une membrane selon l'invention.

Les exemples suivants donnés à titre non limitatif illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en pratique. Dans ces exemples on adopte la définition suivante pour la résistance électrique de substitution R_s : on appelle résistance de substitution d'une surface de membrane donnée la variation de résistance électrique d'une veine liquide, lorsqu'on substitue la membrane à une tranche de liquide de même épaisseur et de même surface que la membrane, en position perpendiculaire à l'axe de la veine.

Dans le cas présent cette résistance de substitution est mesurée dans une solution aqueuse de Na OH 10N, elle s'exprime en Ohm cm². La membrane est conditionnée dans ce même milieu pendant 24 heures avant la mesure.

EXEMPLE :

On utilise comme membrane en polymère perfluoré à groupes sulfoniques une membrane Nafion 315 commercialisée par la société E.I. Du Pont de Nemours.

Elle est constituée de copolymères de tétrafluoroéthylène (soit $X = X_1 = R_3 = F$

2387260

dans la formule II) et d'un composé de formule $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$,

soit $n = 2$; $R_1 = R_2 = F$; pour l'un des radicaux R on a $R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = F$ tandis que pour le 2ème radical R on a $R_4 = R_5 = R_6 = F$ et $R_7 = \text{CF}_3$.

Cette membrane a un caractère composite en ce qu'elle est à base de
 5 deux films, l'un de 50 μ d'épaisseur, l'autre de 100 μ d'épaisseur, laminés avec un tissu de fibres en téflon (par téflon on désigne le polytétrafluoroéthylène). Le film de 50 μ d'épaisseur a un poids équivalent de 1500 ; le film de 100 μ d'épaisseur a un poids équivalent de 1100. Par poids équivalent on désigne le nombre de gramme de polymère par équivalent de groupes sulfoniques ;
 10 autrement dit le nombre de meq/g (milliéquivalent de groupes sulfoniques par gramme de polymère) est égal à 1000/poids équivalent, soit 0,91 meq/g pour le film de 100 μ et 0,66 meq/g pour le film de 50 μ .

Cette membrane Nafion 315 est immergée 15 heures à 20°C dans le butylcellosolve (formule : $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). On constate un taux de gonflement
 15 ou augmentation pondérale de 33 %. Cette membrane gonflée est alors immergée pendant 1 heure à 25°C dans un mélange styrène-divinylbenzène-péroxyde de benzoyle dans des proportions respectives 100/60/1 en $\text{cm}^3/\text{cm}^3/\text{g}$. Après essorage la membrane est placée entre deux plaques de verre puis l'ensemble est porté à 110°C pendant 2 heures ; la plaque supérieure est ensuite enlevée et on laisse
 20 sécher la membrane à l'air libre pendant 48 heures à 110°C. La membrane subit ensuite un conditionnement dans l'eau bouillante pendant 30 mn.

La membrane ainsi préparée présente une perméabilité aux ions hydroxyle P_{OH^-} mesurée à 80°C égale à $2,05 \times 10^{-4} \text{ cm/mn}$ et une résistance de substitution égale à 61,5 ohm.cm².

25 Sur un échantillon de cette membrane on mesure que la prise de poids (c'est-à-dire poids des motifs III et IV par rapport aux motifs I + II, ceux-ci correspondants à la membrane Nafion 315 de départ) est de 8,6 % en poids (la mesure est faite après séchage pendant 3 h à 60°C sous pression absolue réduite jusqu'à 100 mmHg).

30 Une membrane préparée de manière identique (mais sans le séchage 3 heures à 60°C sous 100 mmHg) est alors utilisée dans un essai en continu de 500 heures d'électrolyse de NaCl ; elle sépare la cellule d'électrolyse en deux compartiments l'un anodique, l'autre cathodique, sa surface utile étant de 0,5 m². La distance entre électrodes est d'environ 6,5 mm ; la température
 35 est de 81°C ; la densité de courant est de 25 A/dm² ; la concentration en NaCl de la solution aqueuse de NaCl (ou saumure) est de 3,8 mole/l ; le débit de la saumure dans le compartiment anodique est de 0,16 l/h.

.../...

2387260

On introduit de l'eau dans le catholyte avec un débit réglé de manière à faire varier progressivement la concentration en soude du catholyte de 3 moles/l à 10 moles/l ce qui permet, en un seul essai, de repérer s'il existe une concentration maximale permise pour la soude ou si l'on peut malgré
5 tout utiliser des concentrations en soude élevées.

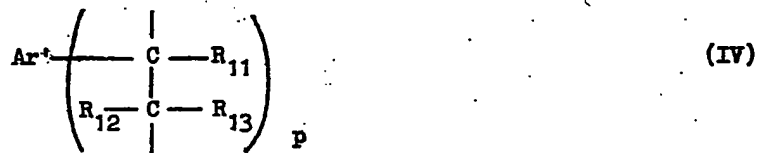
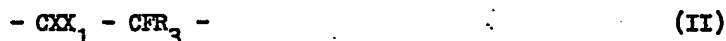
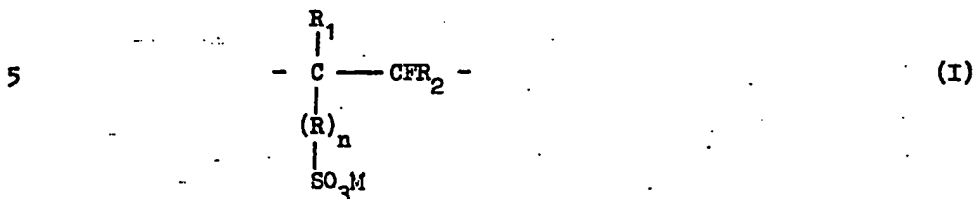
En fin d'opération (500 h) où la concentration en soude est de 10 moles/l, la tension aux bornes (= différence de potentiel entre l'anode et la cathode) est de 4,15 volts et le rendement électrique est de 78 %. Le rendement électrique est le rapport de la quantité de moles de soude réellement
10 produite sur la quantité de soude qui aurait dû être théoriquement produite à la densité de courant considérée).

Le même essai effectué avec la membrane Nafion 315 non traitée selon l'invention conduit à observer une tension aux bornes de 4,8 volts et un rendement électrique de 63,5 %. Pour apprécier justement le progrès important
15 apporté par l'invention, il faut remarquer que l'électrolyse de NaCl étant pratiquée industriellement à une très grande échelle, il suffit d'améliorations même faibles de la tension et du rendement pour procurer un gain énergétique substantiel.

2387260

REVENDICATIONS

1) Membranes utilisables notamment à titre de diaphragme électrolytique, caractérisées en ce qu'elles contiennent un polymère fluoré comprenant des motifs de formule (I) et (II) et un polymère non fluoré ou peu fluoré comprenant des motifs de formule (III) et (IV), ces formules étant :



dans lesquelles

10 - R représente un groupe divalent oxyperfluoroalcoylène de formule $-O-C R_4 R_5 - C R_6 R_7 -$, les divers R d'un même motif pouvant être différents (lorsque n est plus grand que 1) et le groupe SO_3M étant rattaché à un atome de carbone,

15 - R_1, R_2 et R_3 représentent un atome de fluor ou un groupe perfluoroalcoyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence moins de 4 atomes de carbone.

- l'un au moins des radicaux R_4, R_5, R_6 et R_7 , et de préférence au moins 3 d'entre eux, représentant un atome de fluor, l'autre ou les autres parmi ces 4 radicaux représentant l'atome de fluor ou un groupe perfluoroalcoyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence

.../...

2387260

moins de 4 atomes de carbone,

- n est égal à 1, 2, 3 ou 4

- X est un atome de fluor, de chlore, d'hydrogène ou un groupe trifluorométhyle.

5 - X_z a l'une des significations données pour X ou représente un groupe $CF_3-(CF_2)_z-$, z étant un nombre entier positif ou nul, inférieur à 6.

- $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ représentent l'atome d'hydrogène ou un atome de fluor ou un groupe méthyle, l'un des radicaux R_8, R_9, R_{10} d'une part et l'un des radicaux R_{11}, R_{12}, R_{13} d'autre part pouvant représenter un

10 groupe trifluorométhyle.

- Ar représente un radical aromatique monovalent

- Ar' représente un radical organique de valence p

- p est égal à 2 ou 3

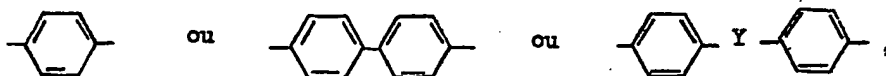
- M est l'hydrogène ou un métal, par exemple un métal alcalin tel que le sodium.

15 les valences libres des motifs (III) étant reliées aux valences libres des motifs (IV) de manière à constituer un réseau réticulé tridimensionnel, et,

les macromolécules du polymère fluoré à motifs de formule (I) et (II) et les macromolécules du polymère non fluoré à motifs de formule (III) et (IV) étant entrelacées et/ou interpénétrées.

20 2) Membranes selon la revendication 1 caractérisées en ce que R_8, R_9, R_{10} représentent l'atome d'hydrogène ou l'atome de fluor ; R_{11}, R_{12}, R_{13} représentent l'atome d'hydrogène ; $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, X, X_1$ représentent l'atome de fluor ; R_7 représente l'atome de fluor ou le groupe trifluorométhyle.

25 3) Membranes selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisées en ce que Ar représente un radical phényle ou méthylphényle, ou éthylphényle ou fluoro-phényle et que Ar' représente un radical



Y étant $-CH_2-$ ou $-O-$.

30 4) Membranes selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que la proportion en nombre de motifs (IV) par rapport aux motifs (III) est comprise entre 5 et 200 %, de préférence entre 10 et 100 %

la proportion pondérale de motifs (III) + (IV) par rapport aux

.../...

2387260

motifs (I) + (II) est comprise entre 1 et 30 %, de préférence entre 4 et 15 %.

le nombre de milliéquivalents de groupes sulfoniques par rapport au poids en grammes de l'ensemble des motifs (I) et (II) est compris entre 0,4 et 1,5 meq/g, de préférence entre 0,5 et 1 meq/g.

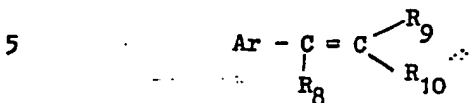
- 5 5) Membranes selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisées en ce qu'elles contiennent un support de renforcement, la proportion pondérale des motifs (I), (II), (III), (IV) par rapport à l'ensemble de la membrane étant compris généralement entre 50 et 95 %, de préférence entre 70 et 90 %.
- 6) Membranes selon la revendication 5 caractérisées en ce que le support de
- 10 renforcement est un tissu en téflon.
- 7) Procédé de préparation de membranes, utilisables notamment comme diaphragme électrolytique, caractérisé en ce qu'une membrane perfluorée à groupes sulfoniques est imprégné à l'aide d'un mélange de monomères éthyléniquement mono et bi-insaturés et que l'ensemble est alors mis dans des conditions de
- 15 polymérisation des doubles liaisons.
- 8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la membrane perfluorée à groupes sulfoniques est une membrane comprenant un polymère fluoré à base de motifs de formule (I) et (II) ces motifs ayant la signification donnée dans la revendication 1 et de préférence les significations données dans la revendica-
- 20 tion 2 et la teneur en groupes sulfoniques indiquée dans la revendication 4.
- 9) Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8 caractérisé en ce que l'imprégnation des membranes perfluorées à groupes sulfoniques est effectuée en deux stades, le premier au cours duquel on gonfle la membrane perfluorée à l'aide d'un agent gonflant puis le second, au cours duquel on immerge la mem-
- 25 brane dans le mélange, éventuellement en solution, de monomères éthyléniquement mono- et bi-insaturés.
- 10) Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que l'on utilise un agent gonflant tel que la membrane perfluorée à groupes sulfoniques, immergé dans cet agent, augmente d'au moins 20 % en poids, de préférence au
- 30 moins 30 %.
- 11) Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'agent gonflant

.../...

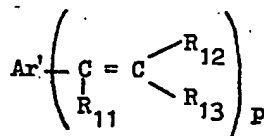
2387260

est choisi dans le groupe constitué par l'isopropanol, l'éthylcellosolve, le cyclohexanol, le n-butanol-1, l'éthyl-2 hexanol-1, le n-butylcellosolve.

12) Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce que les monomères éthyléniquement mono-insaturés ont pour formule



et que les monomères éthyléniquement bi-insaturés ont pour formule



10 dans lesquelles Ar, Ar', R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ et p ont les significations données dans la revendication 1 et de préférence les significations données dans la revendication 2 et 3.

15 13) Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement mono-insaturé est choisi dans le groupe constitué par le styrène ; les o-, m- et p-méthylstyrène ou éthylstyrène ; l'α-méthylstyrène ; l'o- et p-fluorostyrène, et que le monomère éthyléniquement bi-insaturé est le divinylbenzène.

14) Procédé selon l'une des revendications 7 à 13 caractérisé en ce que la membrane perfluorée à groupes sulfonique est immergée dans un mélange des monomères mono- et bi-insaturés en proportions respectives conformes à celles indiquées pour les formules (III) et (IV) dans la revendication 4.

20 15) Procédé selon l'une des revendications 7 à 14 caractérisé en ce que le mélange de monomères comprend un initiateur de polymérisation radicalaire, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'azobis-isobutyronitrile, les peroxydes de benzoyle, de lauroyle, de tertiobutyle, de cumyle ; le perbenzoate de tertiobutyle ; le percarbonate d'isopropyle.

25 16) Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre pour la préparation d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 6.

.../...

2387260

17) Membranes caractérisées en ce qu'elles sont préparées par un procédé selon l'une des revendications 7 à 15.

18) Cellule électrolytique comportant au moins un diaphragme séparateur caractérisé en ce que ce diaphragme est constitué d'une membrane selon l'une des revendications 1 à 6 ou préparée selon l'une des revendications 7 à 16.

19) Procédé d'électrolyse du chlorure de sodium caractérisé en ce qu'on utilise au moins une cellule d'électrolyse selon la revendication 18.